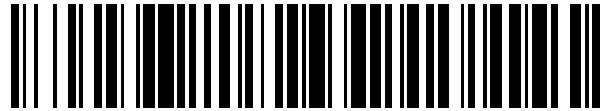


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 953**

51 Int. Cl.:

**B03C 7/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2007 E 07014154 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 1884287**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de sales brutas de potasa molidas con contenido en kieserita**

30 Prioridad:

**04.08.2006 DE 102006036467**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**07.09.2015**

73 Titular/es:

**K+S AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)  
POSTFACH 10 20 29  
34111 KASSEL, DE**

72 Inventor/es:

**DEISEROTH, FLORIAN;  
BEIER, PETER-MICHAEL, DR.;  
VENSKY, SASCHA, DR. y  
STAHL, INGO, DR. PROF.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 544 953 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el tratamiento de sales brutas de potasa molidas con contenido en kieserita

La presente invención se refiere a la separación electrostática de kieserita ( $MgSO_4 \cdot H_2O$ ) a partir de sales brutas de potasa que, además de kieserita, contienen otros minerales tales como silvina, halita, polihalita, langbeinita y otros minerales salinos.

Pertenece al estado de la técnica aislar a partir de sales brutas de los yacimientos de potasa el mineral kieserita con ayuda del procedimiento de separación electrostático en seco (G. Fricke, "Die elektrostatische Aufbereitung von Kalium- und Magnesiumsalzen", Kali und Steinsalz, cuaderno 9/1986, págs. 278-295). Para ello, la sal bruta se muele, se clasifica a un tamaño de grano predeterminado, se provee de una pequeña cantidad de agente de acondicionamiento, la mayoría de las veces de tipo orgánico, y se arremolina con aire de una temperatura y humedad determinada, se carga triboeléctricamente y la mezcla se separa en el campo electrostático en una fracción bruta de kieserita y una fracción bruta de potasa.

El documento DE-PS 1 667 814 describe un procedimiento de separación de este tipo para la obtención del mineral kieserita en una primera etapa a partir de una sal bruta de potasa con contenido en kieserita utilizando ácidos grasos alifáticos no ramificados de una longitud de cadena  $C_3$  a  $C_{18}$  o ácidos carboxílicos aromáticos o una mezcla de los dos antes mencionados, así como sales de amonio de los ácidos grasos alifáticos inferiores, preferiblemente formiato de amonio y acetato de amonio como agentes de acondicionamiento con una humedad relativa de 5% a 40%, preferiblemente de 10% a 30%. El planteamiento del problema de esta invención es esencialmente el ahorro de energía y un modo de trabajo más sencillo en el caso del tratamiento electrostático mediante el empleo de nuevos agentes de acondicionamiento.

En el documento DE-PS 4 039 470 C1 se recoge una receta de agente de acondicionamiento que se compone de las sustancias ácido salicílico, ácido graso y acetato de amonio. Según el procedimiento descrito, se acondiciona con aire de una humedad relativa del 5%.

En el documento US 3388794A se describe un procedimiento, para obtener un método sencillo y eficaz para el tratamiento previo de mezclas de sustancias minerales con agentes de acondicionamiento antes de la separación electrostática. Una separación más eficaz se alcanza en el procedimiento descrito debido a que el agente de acondicionamiento químico no se emplea como tal, sino aplicado a un material de soporte adecuado que se caracteriza por una superficie específica grande. El objetivo de este modo de proceder es el ahorro de energía, dado que mediante este procedimiento, a temperaturas más bajas que en los procedimientos anteriores, se puede realizar una separación sin el empleo de sustancias de soporte.

El documento US 3802556A describe un procedimiento de separación electrostático en el que como agente de acondicionamiento se emplean ácidos grasos no ramificados alifáticos junto con un ácido carboxílico aromático y una sal de amonio de un ácido alifático.

En el documento US 3073447A se describe un procedimiento multietapa para la separación electrostática de sales minerales con contenido en langbeinita. En el caso de las distintas etapas de separación en el procedimiento descrito se recogen diferentes grupos de agentes de acondicionamiento.

El documento US 3477566A describe un procedimiento para aumentar la eficacia y la selectividad en el caso de la separación electrostática de mezclas de sales minerales, tratando las mezclas de sales minerales a separar no sólo con los agentes de acondicionamiento orgánicos ya conocidos del estado de la técnica, sino adicionalmente con ácidos inorgánicos o bases.

En el documento US 3217876 se describe un método mejorado para el acondicionamiento de sales minerales con contenido en potasio para el proceso de separación electrostático, empleándose diferentes agentes de acondicionamientos aniónicos orgánicos. En el caso de este procedimiento se obtiene un rendimiento en  $K_2O$  en porcentaje en peso mayor que 90%.

En el documento DE 34390452C2 se describe un procedimiento para el tratamiento electrostático, en el que se utiliza un ácido carboxílico aromático en combinación con ácidos grasos como agente de acondicionamiento.

En el caso de estas recetas se demostró, sin embargo, en la práctica que las sustancias empleadas plantean problemas en un tratamiento de la fracción bruta de potasa flotativo dispuesto a continuación del tratamiento

electrostático. Así, el ácido graso utilizado puede conducir a una hidrofobización no selectiva de todas las fases minerales en la flotación. También resultan dificultades de manipulación por parte de las propiedades higroscópicas de acetato de amonio. También se demostró que en el caso de estas condiciones, todavía aproximadamente 20% de la kieserita contenida en la sal bruta no puede ser separada en la fracción de bruta de kieserita, sino que se pierde en la fracción bruta de potasa.

El problema técnico a resolver era encontrar un agente de acondicionamiento con el que se pueda aumentar la selectividad de la separación electrostática de kieserita a partir de una sal bruta de potasa. En este caso, deben mejorarse al mismo tiempo las propiedades de manipulación del agente de acondicionamiento tal como una humectabilidad uniforme del material a separar. Otro problema consiste en encontrar un agente de acondicionamiento de este tipo que, como consecuencia de los restos de agentes de acondicionamiento que se adhieren a los productos de separación tales como, por ejemplo, la fracción bruta de potasa, no ejerza influencia negativa alguna sobre la selectividad de una flotación dispuesta a continuación.

El problema se resolvió mediante una combinación de agentes de acondicionamiento que se forma a partir de un ácido carboxílico aromático, una sal de amonio de un ácido carboxílico aromático y un alcohol graso no ramificado. En este caso, también pueden pasar a emplearse derivados de ácidos carboxílicos aromáticos, se prefiere el ácido acetilsalicílico conocido. La sal de amonio del ácido carboxílico aromático es preferiblemente el benzoato de amonio. Como alcoholes grasos entran en consideración mezclas de longitudes de cadenas C<sub>10</sub> a C<sub>15</sub>.

El acondicionamiento de la sal bruta de potasa a separar tiene lugar según un modo de proceder conocido en un mezclador adecuado, por ejemplo en un lecho fluido, en el que la mezcla de sales se carga triboeléctricamente de manera simultánea. La carga tiene lugar en este caso a humedades del aire relativas de 1 a 10 por ciento. Preferiblemente la carga y la separación se realizan a una humedad relativa del aire entre 1 y 4 por ciento, de manera particularmente preferida de 2 a 3 por ciento. La separación de la sal bruta de potasa en una fracción bruta de kieserita y una fracción bruta de potasa se lleva a cabo en un separador electrostático, preferiblemente en un separador de caída libre.

El procedimiento de separación puede llevarse a cabo en una o múltiples etapas.

La combinación de agentes de acondicionamiento despliega su efecto óptimo sobre el proceso de separación cuando los componentes se emplean en las cantidades siguientes, referidas a la cantidad de sal bruta:

30	- ácido carboxílico aromático (ácido acetilsalicílico):	20 a 100 g/t, preferiblemente 30 a 50 g/t
	- sal de amonio del ácido carboxílico aromático (benzoato de amonio):	10 a 75 g/t, preferiblemente 15 a 25 g/t
	- alcohol graso:	10 a 50 g/t, preferiblemente 20 a 30 g/t

En una forma de realización del procedimiento, a la separación electrostática le sigue una flotación de la fracción bruta de potasa, realizándose la flotación de un concentrado de cloruro de potasio con agentes de flotación conocidos. La combinación de agentes de acondicionamiento de acuerdo con la invención se traduce, con respecto a la combinación de agentes de acondicionamiento conocida, la cual, entre otros, contiene ácidos grasos, de manera particularmente positiva sobre la selectividad de la flotación de cloruro de potasio. La selectividad no se ve perjudicada de modo alguno. En otra forma de realización, la fracción bruta de kieserita se continúa elaborando en una flotación de kieserita dispuesta a continuación para formar un concentrado de kieserita de elevado porcentaje.

La concentración ulterior de cloruro de potasio y/o kieserita puede tener lugar también en un proceso de disolución dispuesto a continuación de la separación electrostática.

La invención se explica con mayor detalle con ayuda de los siguientes ejemplos de realización. Se describen ensayos de separación a pequeña escala técnica, en donde bajo condiciones de ensayo diferentes tales como humedad relativa del aire variada, se comparan los resultados de la separación electrostática de una sal dura con kieserita empleando el agente de acondicionamiento del estado de la técnica con los resultados empleando la combinación de agentes de acondicionamiento de acuerdo con la invención. Los resultados del ensayo en relación con los contenidos y el rendimiento de los componentes salinos en la fracción bruta de potasa y en la fracción bruta de kieserita se representan en la Tabla 1.

Ejemplo 1

Se separó una sal bruta de potasa molida de la siguiente composición:

## ES 2 544 953 T3

Silvina (KCl) 16,7%; kieserita ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 31,8%; ascarita ( $\text{Mg}_2[\text{OHB}_2\text{O}_4(\text{OH})]$ ) 0,6%; anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) 0,6%; halita (NaCl) 48,6%. La sal bruta se molió a un tamaño medio de grano de 1,2 mm y se mezcló con una cantidad de aprox. 50-75 g/t de agente de acondicionamiento consistente en los componentes ácido salicílico, acetato de amonio y ácido graso (KPK 12-18).

- 5 El aire del exterior se llevó a una humedad relativa de aprox. 5% y la temperatura del aire se ajustó a aprox. 70°C, y la sal bruta de potasa se separó, después de efectuada la carga triboeléctrica en un separador de caída libre, en una fracción bruta de kieserita y una fracción bruta de potasa.

### Ejemplo 2

- 10 Una sal bruta de potasa según el Ejemplo 1 se separó electrostáticamente con una humedad relativa del aire y una temperatura idénticas, pasando a emplearse como agente de acondicionamiento 50-75 g/t de una mezcla a base de ácido acetilsalicílico, benzoato de amonio y alcohol graso (Kalcol 2470).

### Ejemplo 3

- 15 La misma sal bruta de potasa que en los Ejemplos 1 y 2 se separó electrostáticamente a una humedad relativa del aire de 2,5% y a una temperatura de 80-84°C, empleándose el agente de acondicionamiento del estado conocido de la técnica.

Tabla 1

	Ejemplo (1)		Ejemplo (2)		Ejemplo (3)		Ejemplo (4)	
	Estado de la técnica	Inversión	Estado de la técnica	Inversión	Estado de la técnica	Inversión	Estado de la técnica	Inversión
	Contenido en %	Rendimiento en %	Contenido en %	Rendimiento en %	Contenido en %	Rendimiento en %	Contenido en %	Rendimiento en %
Humedad relativa		5,0%		5,0%		2,5%		2,5%
Fracción bruta de potasa								
Cantidad ef. en %								
K <sub>2</sub> O	13,9	71,0	14,0	69,3	13,8	72,4	14,2	69,3
MgO	2,4	96,0	1,8	95,8	1,8	96,8	1,3	95,8
Silvina	22,1	17,3	22,1	12,7	21,9	14,4	22,5	9,5
Kieserita	7,5	96,1	5,6	95,8	5,6	96,8	3,9	95,7
Ascarita	0,4	16,2	0,3	11,8	0,4	13,4	0,3	8,6
Anhidrita	0,6	55,0	0,4	42,9	0,4	53,8	0,3	40,4
Sal gema	68,2	74,6	69,8	56,3	70,2	67,7	72,2	49,2
		98,9		98,8		99,2		98,9
Fracción bruta de kieserita								
Cantidad ef. en %								
K <sub>2</sub> O	1,4	29,0	1,4	30,7	1,2	27,6	1,4	30,7
MgO	28,0	4,0	27,9	4,2	28,1	3,2	27,9	4,2
Silvina	2,2	82,7	2,2	87,3	1,9	85,6	2,3	90,5
Kieserita	94,9	3,9	94,4	4,2	95,1	3,2	94,1	4,3
Ascarita	0,8	83,8	0,9	88,2	0,9	86,6	1,0	91,4
Anhidrita	0,5	45,0	0,7	57,1	0,5	46,2	0,7	59,6
Sal gema	1,8	25,4	1,9	43,7	1,4	32,3	1,8	50,8
		1,1		1,1		0,8		1,1

Ejemplo 4

La sal bruta de potasa según los Ejemplos 1 - 3 se separó electrostáticamente bajo las mismas condiciones de humedad relativa del aire y temperatura conformes al Ejemplo 3, utilizándose la combinación de agentes de acondicionamiento de acuerdo con la invención.

5 La comparación de los Ejemplos 1 y 2 (humedad relativa del aire 5%) conforme a la Tabla 1 muestra los siguientes resultados esenciales: con los procedimientos de la invención, empleando la combinación de agentes de acondicionamiento ácido acetilsalicílico, benzoato de amonio y alcohol graso se alcanza un rendimiento en kieserita en la fracción bruta de kieserita mejorada en 4,4 puntos porcentuales con un rendimiento casi igual de  $K_2O$  y sal gema en la fracción bruta de potasa.

10 La comparación de los Ejemplos 1 y 3 (humedad relativa 2,5%) demuestra que el rendimiento de kieserita en la fracción bruta de kieserita se podía aumentar en 2,8 puntos porcentuales, así como el rendimiento de  $K_2O$  en la fracción bruta de potasa se podía aumentar en 0,8 puntos porcentuales y la de sal gema en 0,3 puntos porcentuales

15 Si se comparan los resultados del ensayo de los Ejemplos 1 y 4 (humedad relativa 5%, agente de acondicionamiento según el estado de la técnica con respecto a la humedad relativa de 2,5%, combinación de agentes de acondicionamiento de acuerdo con la invención), entonces se manifiesta un aumento del rendimiento de kieserita en 10 puntos porcentuales con aproximadamente los mismos valores para el  $K_2O$  y el rendimiento de sal gema.

20 La sustitución del ácido graso por alcohol graso como agente de acondicionamiento en el tratamiento electrostático conduce en el tratamiento posterior mediante flotación a una mayor selectividad y, por consiguiente, en conjunto a un rendimiento mejorado de sustancias valiosas.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para el tratamiento de sales brutas de potasa molidas con contenido en kieserita para la preparación de una fracción bruta de kieserita y una fracción bruta de potasa mediante un procedimiento de separación electrostático mono-etapa o multi-etapa, caracterizado por que
- 5 a) la sal bruta de potasa molida se mezcla intensamente con un agente de acondicionamiento que contiene una combinación a base de un ácido carboxílico aromático o sus derivados, una sal de amonio de un ácido carboxílico aromático, así como un alcohol graso no ramificado de una longitud de cadena de C<sub>10</sub> a C<sub>15</sub>, y
- 10 b) a continuación se carga triboeléctricamente a una humedad relativa del aire de 1-10% y mediante un procedimiento de separación electrostático se separa en una fracción bruta de kieserita y una fracción bruta de potasa.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que a partir de la fracción bruta de potasa se obtiene, en una flotación subsiguiente, un concentrado de cloruro de potasio.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la fracción bruta de potasa se continúa tratando en un proceso de disolución subsiguiente y se obtiene un producto de cloruro de potasio.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la fracción de kieserita se continúa tratando en un proceso de disolución subsiguiente y se obtiene un producto de kieserita.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que a partir de la fracción de kieserita se obtiene en una flotación dispuesta a continuación un concentrado de kieserita.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que como ácido carboxílico aromático se utiliza preferiblemente ácido acetilsalicílico.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que como sal de amonio del ácido carboxílico aromático se utiliza preferiblemente benzoato de amonio.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la carga triboeléctrica se realiza a una humedad relativa del aire entre 1% y 6%, preferiblemente entre 2% y 3%.
- 25 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado por que se añaden 20 a 100 g/t, preferiblemente 30 a 50 g/t de ácido carboxílico aromático, referido a la cantidad de sal bruta.
10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 7, caracterizado por que se añaden 10 a 75 g/t, preferiblemente 15 a 25 g/t de sal de amonio del ácido carboxílico aromático, referido a la cantidad de sal bruta.
- 30 11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se añaden 10 a 50 g/t, preferiblemente 20 a 30 g/t de alcohol graso, referido a la cantidad de sal bruta.